



ESSO Petrolera Argentina S.A.

MANEJO DEL RIESGO POR FORMACIÓN DE SALES EN EFLUENTES DE HIDROFINADORES

Por: Fabian G. Lombardi, fabian.g.lombardi@exxonmobil.com y Gustavo Cienfuegos, gustavo.h.cienfuegos@exxonmobil.com, ESSO Petrolera Argentina SRL

Sinopsis

El proceso de hidrofinación de naftas implica formación de sales de amonio en el circuito de efluentes del reactor. Estas sales se forman como resultado de la combinación de NH_3 , proveniente de la denitrogenación producida en el reactor y de HCl proveniente de Cloruros orgánicos e inorgánicos en la alimentación que se libera bajo determinadas condiciones de presión y temperatura en los reactores.

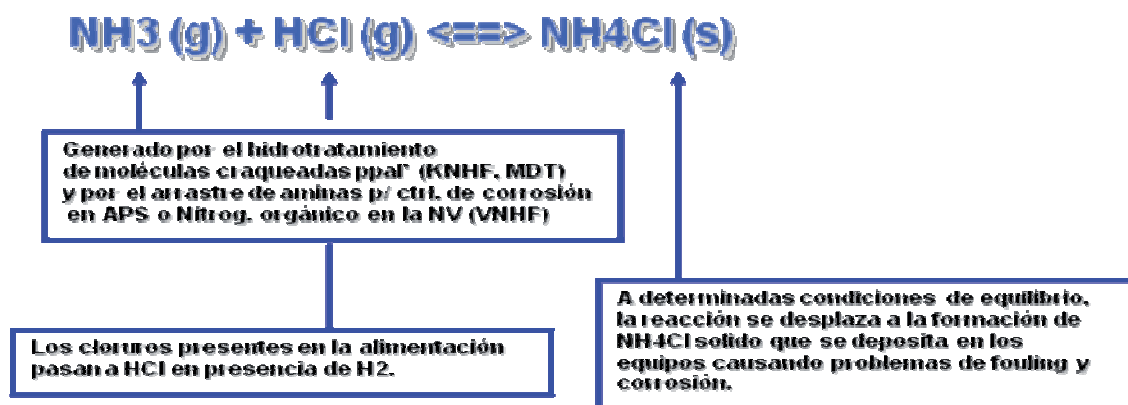


Figura 1

Desde el 2005, con el aumento de cloruros orgánicos en el crudo respecto de los valores históricos, se comienzan a manifestar los primeros síntomas de una formación frecuente de sales en las unidades de Hidrotatamiento de Nafta Virgen (VNHF), de Nafta de Coker (KNHF) y de Destilados Medios (MDT) mostrando un aumento de la caída de presión en los trenes de intercambio y signos de corrosión en la cabeza de las torres de destilación.

Utilizando las herramientas de administración de riesgo de la compañía, se realizó un estudio para mitigar las consecuencias de seguridad y económicas de la formación de sales. Los escenarios de riesgo planteados sirvieron para identificar no sólo la acción mitigativa sino también la magnitud de la misma para reducir el riesgo a un nivel aceptable sin que sea perjudicial económicamente para la compañía. Un ejemplo de la probabilidad de ocurrencia de los distintos escenarios planteados se muestra en la figura N° 2



ESSO Petrolera Argentina S.A.

Pinchadura equipo (intercambio de efluente de Rx) por corrosión por presencia de sales + agua

Árbol de Eventos

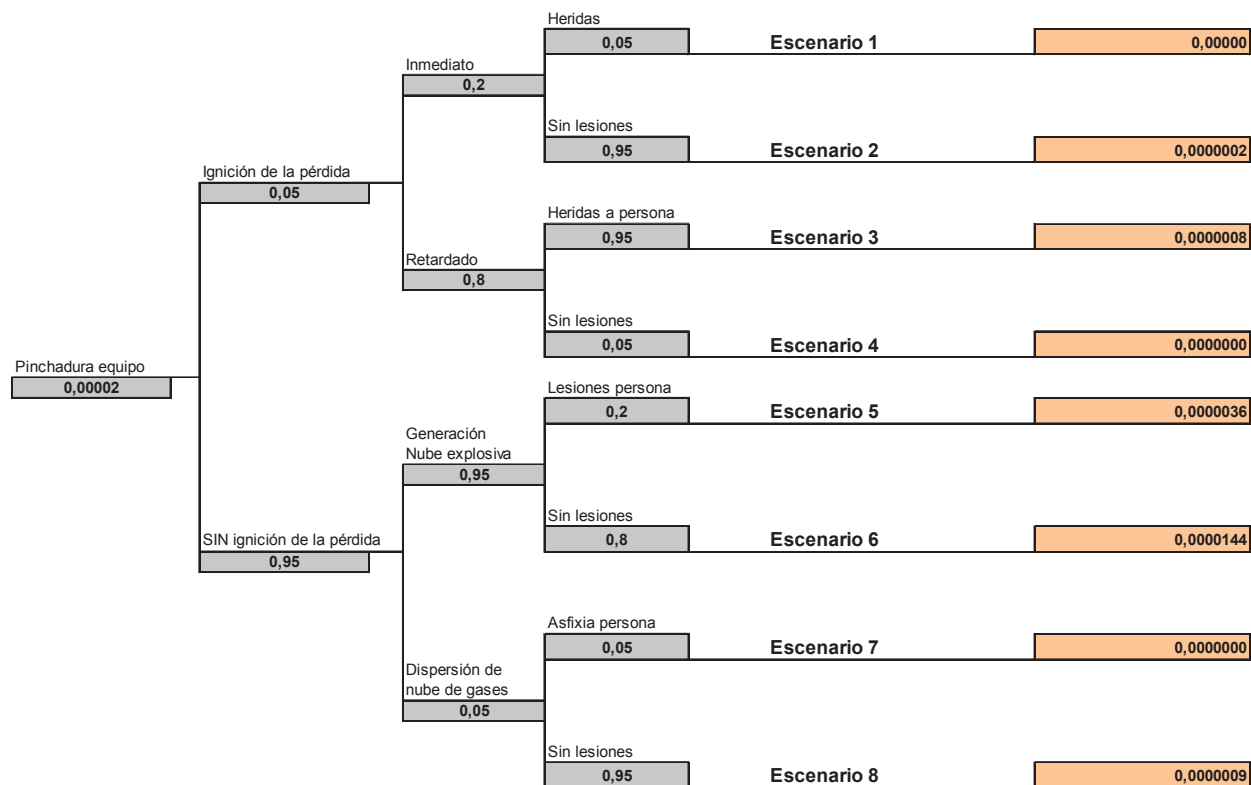


Figura 2

Los escenarios de riesgo y su categorización fueron revisados por personal técnico experto de proceso y metalúrgico de ExxonMobil Engineering al menos dos veces en los últimos 2 años.

De acuerdo a los equipos y la configuración disponible se han implementado diferentes acciones en las distintas unidades: lavados continuos, intermitentes o con el equipo fuera de servicio, monitoreos frecuentes de nuevas variables operativas, simulaciones predictivas para generar alarmas asociadas al fenómeno, nuevos procedimientos de operación, etc.

Introducción

En la apertura de los equipos de la parada programada de la Refinería ESSO de Campana en el año 2005 se encontraron indicios de corrosión severa en la cabeza de la torre de destilación del hidrofinador de destilados medios (MDT) y presencia de sales en la cabeza de la fraccionadora de nafta hidrofinada. La deposición de sales en estos circuitos era un hecho conocido que se manejaba con un seguimiento de variables como deltas de presión y temperatura, para determinar el momento adecuado de lavar el circuito usando inyecciones controladas de agua y procedimientos especiales, conocidos por las dotaciones y monitoreados por los ingenieros de proceso. También era reconocido por la organización que la operación de los desaladores distaba de ser la óptima en ese año. Sin embargo, los hechos mencionados fueron vinculados con el aumento paulatino de la frecuencia de lavado de sales de amonio en el circuito de efluentes de todos los hidrofinadores.

Algo había cambiado en la operación y la aparición del riesgo de pérdida de hidrocarburos en un equipo disparó la necesidad de evaluar la nueva situación.



ESSO Petrolera Argentina S.A.

Desarrollo

Inicialmente se buscó información dentro de la compañía acerca de la naturaleza del fenómeno y los riesgos que se presentarían a las unidades. Existía una herramienta aplicada en otras refinerías basada en un “Hydrofiners Ammonium Salts Gap Assessment” que consistía en una serie de listas de chequeo que ponderaban la configuración del hidrofinador, los procedimientos de lavado de sales y variables operativas comparándolos con un ideal llamado “Best Practice”. De esa manera en forma relativamente sencilla y práctica se podía evaluar el riesgo de la unidad en cuestión. En nuestro caso se arribaron a niveles de riesgo considerados altos por la corporación y que debían mitigarse.

Estos resultados fueron elevados a la Gerencia que determinó validar los mismos con los especialistas de proceso y metalúrgicos de la compañía. Personal especializado visitó la Refinería de Campana y terminó, luego de un período de estudio, validando los resultados iniciales del “Gap Assessment”, extendiéndolos y proponiendo un plan de acción inicial a ser cumplido por etapas.

En esta segunda evaluación del riesgo se utilizó una herramienta común en ExxonMobil llamada “Matriz de Riesgo” que consiste en un análisis semicuantitativo para determinar la evaluación de riesgos potenciales. En el análisis se procedió:

- caso por caso de diferentes equipos en las condiciones operativas existentes
- generando escenarios de riesgo y evaluando su probabilidad de ocurrencia.

Las “Matrices de Riesgo” desarrolladas fueron de 5 escenarios considerados críticos en los 3 hidrofinadores de refinería. La matriz de trabajo se muestra en su forma general en la Figura 3. Los números existentes en los cuadros de intersección de columnas y filas muestran el nivel de riesgo asociado del 1 al 4, siendo el 1 el de mayor riesgo relacionado con la seguridad de instalaciones y personas, o de higiene industrial o de medio ambiente.

		PROBABILIDAD				
		A	B	C	D	E
C O N S E C U E N C I A S	I	1 ⁽¹⁾	1	1	2 ⁽²⁾	3 ⁽²⁾
	II	1	1	2	3	4
	III	2	2	3	4	4
	IV	3	4	4	4	4

Figura 3: Forma general de una Matriz de Riesgo

Este trabajo generó, por medio de simulaciones rigurosas, una ventana de operación más restrictiva que la existente en las operaciones de hidrofinación y en el proceso de lavado de las sales en el circuito de efluentes. También determinó nuevos parámetros con alarmas tempranas para poder proceder con antelación a los potenciales escenarios. Estos son llamados en la compañía EROEs (“Equipment Reliability Operating Envelopes”). Controles en línea de los contaminantes fueron implementados a través de nuevos análisis de laboratorio.



ESSO Petrolera Argentina S.A.

A pesar de los esfuerzos realizados, nuevos episodios surgieron en el año 2006 y 2007 que aportaron más evidencias a la problemática, entre ellos la rotura periódica de un intercambiador de calor en el circuito de efluentes de nafta. Esto obligó a analizar nuevamente los riesgos, pero enfocando las herramientas para que incorporen las nuevas evidencias. Un nuevo asesoramiento de expertos de ExxonMobil y personal local en el año 2007 modificó y adaptó el plan que se estaba desarrollando.

Cada nuevo análisis tenía como objeto poner en una escala de valores los riesgos y solucionar aquellos que implicaban el riesgo mayor lo antes posible, mediante un plan sustentable en el tiempo tanto en recursos humanos como económicos. Luego de cada trabajo de análisis a cargo de los expertos, siempre un equipo multidisciplinario de trabajo, la organización era informada a todos los niveles haciendo cascada de la información hasta el nivel de operarios de las unidades, en donde se abrían ámbitos de discusión de los resultados y retroalimentación de opiniones.

Esquema de Trabajo Utilizado

1. Verificación del "Dew point" en cabeza de la Torre

Objetivo: Monitorizar la temperatura de cabeza del stripper, controlando que la misma opere 15°C por encima del "dew point" del agua, evitando de esta manera condensación de agua en las bandejas superiores de la torre.

Riesgos: Operar por debajo de la temperatura de dew point del agua en la cabeza de la torre, implica condensación de agua en los platos superiores. Ante posible presencia de sales formadas en la sección existe riesgo de corrosión bajo depósito y/o corrosión por agua con alto contenido de HCl.

Desarrollo: Se realizó una simulación del "Dew Point" de la torre, encontrando la temperatura de condensación del agua y seteando la alarma de temperatura de cabeza de la torre 15°C por encima de dicho número.

2. Medición del contenido de Cloruros y Nitrógeno en la alimentación

Objetivo: Se realizó una búsqueda de laboratorios que puedan realizar de manera confiable Cloruros orgánicos y totales en la alimentación para poder determinar temperaturas de deposición de sales en el efluente entre otros cálculos.

Método: El laboratorio que realiza esta clase de ensayos a las refinerías de EEUU es SGS EU, por lo que se enviaron semanalmente muestras al mismo como así también al Laboratorio Dr. Lantos en Argentina, con el objetivo de poder comparar resultados y de esta manera certificar algún laboratorio en Argentina para realizar este tipo de análisis en forma rutinaria.

El laboratorio SGS realiza el análisis a través del método UOP 779, mientras que el laboratorio Lantos lo realiza mediante el método UOP 588 (se utiliza una extensión de dicho método ya que el mismo no está aprobado para realizar Cloruros en cortes de diesel)

3. Medición de cloruros, amoníaco y sulfhídrico en Gas Tratante

Objetivo: Determinar los valores para el cálculo de temperatura de deposición de sales

Desarrollo: Muestreo de la corriente

4. Cálculo de la temperatura de deposición de sales en el circuito de efluentes.



ESSO Petrolera Argentina S.A.

Objetivo: Determinar la temperatura de deposición de sales en el circuito de efluentes del reactor.

Riesgo: La cálculo de la temperatura de deposición de sales indica en que punto aproximado se depositan las mismas, de no realizar el cálculo se corre con el riesgo de realizar el lavado a los intercambiadores incorrectos.

Desarrollo: Se realizó un programa que tiene como entradas las concentraciones de N, S y Cl- en la alimentación, las concentraciones de NH₃, H₂S y HCl en el gas tratante, y otros parámetros operativos (alimentación a la unidad, gas tratante, etc). Con los datos anteriores se calculan las ppNH₃ y ppHCl en el vapor, para luego calcular la temperatura de deposición de NH₄Cl mediante las curvas de equilibrio. Como resultado se obtiene la temperatura a partir de la cuál pueden comenzar a producirse la formación de sales.

La temperatura resultante tiene una gran variación con la calidad de la carga alimentada y la denitrogenación y desulfurización que se produzca en el reactor.

5. Verificación de separación de Agua – HC en los Separadores de la Unidad

Objetivo: Verificar la capacidad de separación agua – hidrocarburo del separador, para asegurar que no existe arrastre de agua de lavado en la alimentación a la torre.

Riesgos: Pasaje de agua con presencia de NH₃, H₂S y HCl desde el separador frío a la torre. Aumento de la probabilidad de formación de sales en la cabeza de la torre y de corrosión en caso de operar la misma por debajo del “dew point” del agua.

Desarrollo: Cálculo del tiempo de residencia del líquido dentro del separador.

6. Caudal de agua de lavado mínimo

Objetivo: Determinar el caudal de agua de lavado necesario para la remoción efectiva de sales.

Riesgos: Un caudal excesivo de agua de lavado puede llevar al arrastre de la misma desde el separador hacia la torre con la consecuente condensación en la cabeza de la misma y la aceleración de los procesos de corrosión. Por el contrario, un caudal por debajo de lo recomendado implicaría una mala remoción de sales.

Desarrollo: La determinación del mínimo caudal de agua de lavado en una unidad de Hidrotratamiento con lavado continuo, se realiza en base a dos criterios clave:

- La sobresaturación en el “mixing point” debe ser mayor a 25%mol
- La concentración de la sales de amonio en el agua agria del separador debe ser menor a 8%.

A su vez se debe tener en cuenta el rango completo de operación, como ser:

- Variaciones de presión y temperatura en los separadores
- Calidad de alimentación y caudal
- Caudal de gas tratante, etc.

A modo de ejemplo, en las tablas 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos de porcentaje de sobresaturación y concentración de sales de amonio en el efluente del separador para los distintos caudales de agua de lavado.



ESSO Petrolera Argentina S.A.

Water Injection (m3/h)	Temp. Mix. Point (°C)	Water Injection (kmol/h)	Water in Vapor at MP (kmol/h)	% Overs.
1	154.56	55.45	29.99	84.9
0.9	155.34	49.9	30	66
0.8	156.12	44.36	31.46	41
0.7	156.9	38.8	32.2	20
0.5	172.45	27.7	27.7	0

Tabla 2: % de Sobresaturación a distintos Q de lavado y Temp. del Separador

Water Injection (m3/h)	Temp. Mix. Point (°C)	NH3 in D-903 Water (% wt)	Ammonium Salt in D-903 Water (wt%)
4.7	121.29	0.37	1.14
3	132.2	0.584	1.75
2	139.72	0.87	2.61
1	147.85	1.67	5.01
0.5	165.65	3.12	9.36

Tabla 3: Porcentajes de sal de amonio en agua de D-903

7. Distribución de flujo en líneas e intercambios.

Objetivo: Verificar la distribución de flujo, de manera tal que permita el correcto lavado de las sales que pudiesen formarse en líneas y/o intercambio.

Riesgo: En caso de poseer un flujo del tipo “slug” o “buble, no se obtendrá un correcto mojado de las líneas lo que repercutirá en un mal lavado.

Método: Para la determinación del tipo de flujo en las líneas desde el punto de inyección de agua de lavado, se utilizó el simulador de la Compañía.

8. Verificación calidad de agua de lavado

Objetivo: Verificar que el agua utilizada para el lavado cumple con las especificaciones sugeridas por los especialistas de la Compañía. Las especificaciones son:

- $H_2S, NH_3 < 50$ ppm
- CN libre < 1 ppm
- $O_2 < 20$ ppb
- Cl < 50 ppm



ESSO Petrolera Argentina S.A.

Riesgos: Lavado deficiente de sales.

Conclusiones

El método de análisis de riesgo usando una “Matriz de Riesgo” y una metodología sistemática para el análisis de la deposición de sales como el desarrollado, proveen los elementos de trabajo a los ingenieros y se caracterizan por:

- Ser racionales y metodológicos
- Aplicables a situaciones similares con resultados consistentes
- Permitir priorizar las acciones a tomar basadas en mitigar los riesgos mayores
- Tener presente a la Seguridad del personal como el valor ~~como valor~~ clave de la compañía